

日 本 国 特 許 庁 09.12.2004
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日
Date of Application:

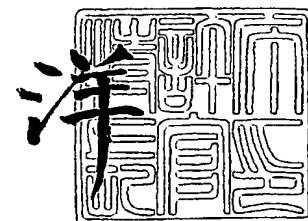
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 2 6 8 9 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 6 8 9 , 5]

出 願 人 京セラ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000335261
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01L 41/08
C04B 35/49

【発明者】
【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内
【氏名】 川元 智裕

【特許出願人】
【識別番号】 000006633
【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
【氏名又は名称】 京セラ株式会社
【代表者】 西口 泰夫

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-396133
【出願日】 平成15年11月26日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005337
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

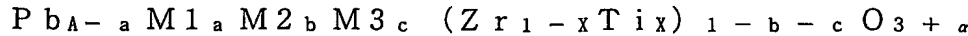
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

A サイトに Pb を、B サイトに Zr および Ti を少なくとも含むペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器であって、前記 B サイトの平均価数が 4.002 ~ 4.009 であることを特徴とする圧電磁器。

【請求項 2】

ペロブスカイト型複合酸化物が、



と表したとき、少なくとも前記 A、a、b、c、X が、

$$0.98 \leq A \leq 1.01$$

$$0.01 \leq a \leq 0.1$$

$$0.005 \leq b \leq 0.025$$

$$0.005 \leq c \leq 0.015$$

$$0.45 \leq X \leq 0.55$$

M1 は、Ca、Sr、Ba、Nd、Li のうち少なくとも 1 種、

M2 は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu のうち少なくとも 1 種、

M3 は、W、Nb および Sb のうち少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の圧電磁器。

【請求項 3】

圧電磁器の平均結晶粒径が 1 ~ 6 μ m であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の圧電磁器。

【請求項 4】

A サイト / B サイト比が 0.98 ~ 1.02 であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれか記載の圧電磁器。

【請求項 5】

前記 $Pb_{A-a}M1_aM2_bM3_c(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-b-c}O_{3+\alpha}$ で示される酸素過剰量 α が -0.03 ~ 0.02 であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか記載の圧電磁器。

【請求項 6】

(1) 素原料として、Pb、Zr および Ti を含むそれぞれの金属酸化物を、メディアを用いて混合し微粉化する工程と、

(2) 該混合物を 900℃以下で仮焼する工程と、

(3) 該仮焼物に対し、少なくとも有機バインダを加えて成形体を形成後焼成する工程と、を具備することを特徴とする圧電磁器の製法。

【請求項 7】

メディアの直径が 5 mm 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の圧電磁器の製法。

【請求項 8】

仮焼物の平均粒径 D50 が 0.8 μ m 以下であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の圧電磁器の製法。

【請求項 9】

Pb の金属酸化物が Pb_3O_4 であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のうちいずれか記載の圧電磁器の製法。

【請求項 10】

圧電体と内部電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、前記圧電磁器を請求項 1 乃至 5 のうちいずれか記載の圧電磁器により構成したことを特徴とする積層型圧電素子。

【請求項 11】

内部電極中の全金属に対する Ag 含有量が 90 質量%以上であることを特徴とする請求項 10 に記載の積層型圧電素子。

【請求項 12】

内部電極がPtを0.1質量%以上含有することを特徴とする請求項10または11に記載の積層型圧電素子。

【請求項13】

前記内部電極中の金属組成物がV I I I族金属、I b族金属のいずれか、あるいは、V I I I族金属およびI b族金属を主成分とすることを特徴とする請求項10乃至12のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項14】

前記内部電極中のV I I I族金属の含有量をM1(重量%)、I b族金属の含有量をM2(重量%)としたとき、 $0 < M1 \leq 15$ 、 $85 \leq M2 < 100$ 、 $M1 + M2 = 100$ を満足することを特徴とする請求項13記載の積層型圧電素子。

【請求項15】

前記V I I I族金属がNi、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osのうち少なくとも1種以上であり、I b族金属がCu、Ag、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項13または14のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項16】

前記V I I I族金属がPt、Pdのうち少なくとも1種以上であり、I b族金属がAg、Auのうち少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項13乃至15のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項17】

前記I b族金属がCuであることを特徴とする請求項13乃至15のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項18】

前記内部電極中に金属組成物とともに無機組成物を添加したことを特徴とする請求項10乃至17のいずれかに記載の積層型圧電素子。

【請求項19】

前記無機組成物が $PbZrO_3 - PbTiO_3$ からなるペロブスカイト型酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項18記載の積層型圧電素子。

【請求項20】

- (a) 素原料として、Pb、ZrおよびTiを含むそれぞれの金属酸化物を、メディアを用いて混合し微粉化する工程と、
- (b) 該混合物を900℃以下で仮焼する工程と、
- (c) 該仮焼物に対し、少なくとも有機バインダおよび有機溶剤を加えてスラリーを調製し、シート成形法によりグリーンシートを作製する工程と、
- (d) 該グリーンシート上に導体パターンを形成する工程と、
- (e) 該導体パターンが形成されたグリーンシートを複数積層して積層体を形成する工程と、
- (f) 該積層体を焼成する工程と、を具備する積層型圧電素子の製法。

【請求項21】

メディアの直径が5mm以下であることを特徴とする請求項20に記載の積層型圧電素子の製法。

【請求項22】

混合物の平均粒径D50が $0.8 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項20または21に記載の積層型圧電素子の製法。

【請求項23】

Pbの金属酸化物が Pb_3O_4 であることを特徴とする請求項20乃至22のうちいずれかに記載の積層型圧電素子の製法。

【請求項24】

導体パターン中の全金属に対するAg含有量が90重量%以上であることを特徴とする請求項20乃至23のうちいずれかに記載の積層型圧電素子の製法。

【請求項25】

導体パターンがPtを0.5質量%以上含有することを特徴とする請求項20乃至24のうちいずれか記載の積層型圧電素子の製法。

【請求項26】

噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された請求項10乃至19のうちいずれか記載の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】圧電磁器およびその製法、積層型圧電素子およびその製法、並びに噴射装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧電磁器およびその製法、積層型圧電素子およびその製法、並びに噴射装置に関し、特に、内部電極を有し同時焼成型の積層型圧電アクチュエータ、圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド等に適する圧電磁器およびその製法、積層型圧電素子およびその製法、並びに噴射装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、内部電極を有する同時焼成型の積層型圧電素子が開発され、積層型の圧電アクチュエータ、圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド等に应用されている。同時焼成型の積層型圧電素子は、セラミックグリーンシートと導体パターンを交互に積層した積層体を同時焼成し、これに外部電極を形成することによって作製され、圧電体が有する逆圧電効果を利用するものである。

【0003】

このような積層型圧電素子を構成する圧電磁器としては、例えば、下記の特許文献1および2に開示されたものが知られている。まず、特許文献1に記載されたペロブスカイト型複合酸化物は、Pbを主成分とするAサイトをCa、Sr及びBa等で置換するとともに、一方、ZrおよびTiを主成分とするBサイトを、Wや、Dy等の希土類元素で置換し、さらにA/Bサイト比を0.955~0.99とし、圧電歪定数やキュリー温度の向上が図られている。

【0004】

一方、特許文献2に記載された圧電磁器は、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する上記AおよびBサイトの構成元素のうち、Bサイトの一部を、W、ZnおよびNbにより置換したものであり、特に、前記ZnやNb等の添加物により低温焼成化が図られ、Ag比率が90質量%以上を有する内部電極との同時焼成が可能になるとされている。

【0005】

なお、上記2報に記載された圧電磁器は、まず、PbO、ZrO₂、TiO₂等素原料粉末を所定量秤量してボールミル等で湿式混合し、次いで、この混合物を乾燥した後、所定の温度条件にて仮焼を行い、当該仮焼物を再びボールミル等を用いて所望の粒度分布になるように粉碎し、次に、得られた粉碎原料に対し、有機バインダや有機溶剤などを加えて所望の成形体を形成した後焼成して作製されている。

【特許文献1】特開2002-293625号

【特許文献2】特開2002-299710号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載された圧電磁器のように、ペロブスカイト型複合酸化物のA、Bサイト比の調整だけでは、圧電特性を高めるために焼成温度を1150℃と極めて高く設定する必要がある、例えば、1000℃以下の低温焼成が困難なために内部電極中のAg比率を低くし低コストを図ることが困難という問題があった。

【0007】

つまり、このような組成の磁器では、例えば、上記のような1000℃以下の低温焼成を行うと、1150℃以上の温度で焼成した場合に比較して、キュリー温度や圧電歪定数が低くなり、所望の圧電変位特性が得られなかった。

【0008】

一方、特許文献2の圧電磁器では、この圧電磁器の主成分であるPb、Zr、Tiに対して、ZnやNbなどの副成分を添加することにより、Agの比率が90質量%以上の内

部電極との同時焼成を可能にしているものの、ZnやNbなどの添加量の増加とともにキュリー温度が低下するため、こうして得られた積層型圧電素子は高温耐久信頼性が低いという問題があった。

【0009】

つまり、従来の圧電磁器では、高い圧電特性と低温焼成という課題を同時に満足したもの無く、近年の低コストおよび高性能の圧電磁器の開発が待たれていた。

【0010】

従って、本発明は、低温焼成が可能で、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた圧電磁器およびその製法、積層型圧電素子および噴射装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の圧電磁器は、AサイトにPbを、BサイトにZrおよびTiを少なくとも含むペロプスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器であって、前記Bサイトの平均価数が4.002~4.009であることを特徴とする。

【0012】

本発明によれば、ペロプスカイト型複合酸化物を構成するBサイトの平均価数を4.002~4.009とすることにより、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた圧電磁器を得ることができる。

【0013】

上記圧電磁器では、ペロプスカイト型複合酸化物が、
 $Pb_{A-a}M1_aM2_bM3_c(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-b-c}O_{3+\alpha}$
 と表したとき、少なくとも前記A、a、b、c、Xが、
 $0.98 \leq A \leq 1.01$
 $0.01 \leq a \leq 0.1$
 $0.005 \leq b \leq 0.025$
 $0.005 \leq c \leq 0.015$
 $0.45 \leq X \leq 0.55$

M1は、Ca、Sr、Ba、Nd、Liのうち少なくとも1種、

M2は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuのうち少なくとも1種、

M3は、W、NbおよびSbのうち少なくとも1種であることを特徴とする。

【0014】

即ち、ペロプスカイト型複合酸化物を構成するAサイトおよびBサイトの一部をそれぞれ上記の成分を用いて置換することにより、キュリー温度および実効的な圧電歪定数をさらに高めることができ、高温耐久信頼性をさらに向上できる。

【0015】

上記圧電磁器では、圧電磁器の平均結晶粒径が1~6 μ mであることを特徴とする。このように磁器の平均結晶粒径を上記の範囲とすることにより、キュリー温度および実効的な圧電歪定数を高く維持しつつ圧電磁器の機械的強度をさらに高めることができる。

【0016】

上記圧電磁器では、Aサイト/Bサイト比が0.98~1.02であることを特徴とする。また、本発明では、Aサイト/Bサイト比を上記の範囲とすることにより、焼結性が高く緻密でキュリー温度および実効的な圧電歪定数の高い圧電磁器を得ることができる。即ち、0.98より小さいと緻密化が困難となり、1.02より大きいとデラミネーションが発生しやすくなる。

【0017】

そして、上記圧電磁器では、前記 $Pb_{A-a}M1_aM2_bM3_c(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-b-c}O_{3+\alpha}$ で示される酸素過剰量 α を-0.03~0.02とすることにより本発明の圧電磁器の圧電特性および機械的強度をさらに高く安定化できる。

【0018】

本発明の圧電体磁器の製法は、(1) 素原料として、Pb、ZrおよびTiを含むそれぞれの金属酸化物を、メディアを用いて混合し微粉化する工程と、

(2) 該混合物を900℃以下で仮焼する工程と、

(3) 該仮焼物に対し、少なくとも有機バインダを加えて成形体を形成後焼成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0019】

即ち、本発明によれば、Pb、ZrおよびTiを含むそれぞれの金属酸化物を、ボールなどのメディアを用いて混合する際の粉碎工程を設けるだけで、900℃以下の低温で仮焼することにより、ZnやNb等の添加物を用いなくとも焼結性の高い仮焼粉末が得られ、これにより低温焼成が可能で高い圧電特性を有する圧電磁器を容易に得ることができる。

【0020】

上記圧電磁器の製法では、メディアの直径が5mm以下であることが望ましい。本発明の製法では、仮焼前の原料の微粉化を行うに際しても、例えば、ボールミルに用いる球状のメディアとして直径の小さいものを用いることにより素原料を容易に微粉化できる。

【0021】

そして、上記圧電磁器の製法では、混合粉碎して得られた仮焼物の平均粒径D50を0.8μm以下とすることにより、焼成後に密度が高くかつ圧電特性に優れた圧電磁器を容易に得ることができる。

【0022】

さらに、上記圧電磁器の製法では、Pbの金属酸化物がPb₃O₄であることが望ましい。本発明によれば、素原料のPb成分として、Pb₃O₄を用いることにより、素原料の微粉化と組成調整が容易となる。

【0023】

本発明の積層型圧電素子は、圧電体と内部電極とを交互に積層してなる積層型圧電素子において、前記圧電体を上記の圧電磁器により構成したことを特徴とする。本発明によれば、圧電磁器を上記ペロブスカイト型複合酸化物により構成し、特に、この複合酸化物を構成するBサイト元素の平均価数を4.002~4.009とすることにより、低温焼成しても、また、ZnやNbなどの添加剤を加えなくても、高いAg比率を有する内部電極との同時焼成を可能にでき、それとともに、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた積層型圧電素子を得ることができる。

【0024】

即ち、上記積層型圧電素子では、内部電極中の全金属に対するAg含有量が90質量%以上であることが望ましく、特に、内部電極がPtを0.1質量%以上含有することがさらに望ましい。

【0025】

即ち、本発明によれば、内部電極中のAg比率を高くしても、Ptを0.5質量%以上含有させることにより、Agのイオンマイグレーションを防止できる。

【0026】

本発明の積層型圧電素子の製法は、(a) 素原料として、Pb、ZrおよびTiを含むそれぞれの金属酸化物を、メディアを用いて混合し微粉化する工程と、

(b) 該混合物を900℃以下で仮焼する工程と、

(c) 該仮焼物に対し、少なくとも有機バインダおよび有機溶剤を加えてスラリーを調製し、シート成形法によりグリーンシートを作製する工程と、

(d) 該グリーンシート上に導体パターンを形成する工程と、

(e) 該導体パターンが形成されたグリーンシートを複数積層して積層体を形成する工程と、

(f) 該積層体を焼成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0027】

即ち、本発明の積層型圧電素子の製法は、前記圧電磁器の製法に準じた工程を採用する

ことにより、圧電磁器の低温焼成化が容易となり、これにより A g 比率の高い内部電極との同時焼成が可能となり、キュリー温度および実効的圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた積層型圧電素子を容易に形成できる。

【0028】

上記積層型圧電素子の製法では、メディアの直径が 5 mm 以下であることが好ましく、このような小粒径のメディアを用いて調製される混合物の平均粒径 D 50 は 0.8 μ m 以下であることが望ましい。また、上記の製法に用いる素原料としては、P b 成分は P b₃O₄ を用いることが望ましい。

【0029】

次に、本発明の製法における導体パターンは、それを構成する全金属に対する A g 含有量が 90 重量%以上であることが望ましく、さらには、この導体パターンが A g とともに P t を 0.5 質量%以上含んでいることがより望ましい。

【0030】

そして、前記した製法により得られる積層型圧電素子は、以下の構造を有する各種燃料やガスなどの媒体用の噴射装置として有用である。即ち、本発明の噴射装置は、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された上記の積層型圧電素子と、該積層型圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする。

【0031】

こうして得られた噴射装置は、この装置の心臓部であるアクチュエータとして上記の高性能で低コストの積層型圧電素子を採用しているために、噴射装置としても高性能かつ低コスト化が図れるものである。

【発明の効果】

【0032】

即ち、本発明によれば、上記詳述したように、ペロブスカイト型複合酸化物を構成する B サイトの平均価数を特定の範囲とすることにより、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた圧電磁器を得ることができる。また、本発明の製法によれば、P b、Z r および T i を含むそれぞれの金属酸化物を、メディアを用いて混合する際の粉碎工程を設けるだけで、900℃以下の低温で仮焼した後に軽めの解砕工程を設けるだけであるために焼結性の高い仮焼粉末が得られ、これにより低温焼成が可能で高い圧電特性の得られる圧電磁器を容易に得ることができる。

【0033】

こうして得られた圧電磁器を用いることにより、A g 比率の高い内部電極を有し、圧電特性の優れた積層型圧電素子を得ることができ、しいてはこのような積層型圧電素子により信頼性の高い噴射装置を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

まず、本発明の圧電磁器について説明する。本発明の圧電磁器は、A サイトに P b を、B サイトに Z r および T i を少なくとも含むペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器であって、前記 B サイトの平均価数が 4.002～4.009 であることを特徴とする。

【0035】

そして、B サイトの元素の平均価数は、特に、4.003 以上、4.007 以下がより望ましい。なお、A サイトの元素の平均価数は、許容範囲として、1.99～2.01 が好ましい。

【0036】

価数が本発明の範囲外の場合、つまり、B サイトについて、その平均価数が 4.002 より小さい場合もしくは 4.009 より大きい場合には実効的圧電歪定数が低下し、また、同時にキュリー温度が低下する。

【0037】

なお、本発明におけるBサイトの平均価数は、以下のようにして求める。価数は周期表における元素の一般的な電子の過不足から生じるイオン化の価数とする。例えば、Bサイトについて、それぞれの元素を金属酸化物として用いたとき、価数が+4のZrを0.4モル、同じく+4のTiを0.4モル、+6のWを0.1モル、および+3のYbを0.1モル混合する場合、これらの平均価数は、 $4 \times 0.4 + 4 \times 0.4 + 6 \times 0.1 + 3 \times 0.1 = 4.1$ となる。

【0038】

そして、前記ペロプスカイト型複合酸化物が、



$Pb_{A-a}M1_a$ がAサイト、 $M2_bM3_c(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-b-c}O_{3+\alpha}$ がBサイト、と表したとき、少なくとも前記A、a、b、c、Xが、

$0.98 \leq A \leq 1.01$ 、特に、 $0.992 \leq A \leq 1.007$ 、

$0.01 \leq a \leq 0.1$ 、特に、 $0.03 \leq a \leq 0.08$ 、

$0.005 \leq b \leq 0.025$ 、特に、 $0.008 \leq b \leq 0.02$ 、

$0.005 \leq c \leq 0.015$ 、特に、 $0.006 \leq c \leq 0.009$ 、

$0.45 \leq X \leq 0.55$ 、特に、 $0.47 \leq X \leq 0.53$ 、

酸素過剰量 α は $-0.03 \sim 0.02$ 、特に、 $-0.02 \sim 0.01$ 、さらには、 $-0.01 \sim 0.005$ 、

M1は、Ca、Sr、Ba、Nd、Liのうち少なくとも1種、

M2は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuのうち少なくとも1種、

M3は、W、NbおよびSbのうち少なくとも1種であることを特徴とする

ここで、A、Bサイトにて置換されるM1、M2およびM3は、圧電磁器の平均価数の調整およびキュリー温度並びに実効的な圧電歪定数を高めるという点で下記の元素を選択することがより好ましい。それらの元素は、M1が、Ca、Sr及びBaのうち少なくとも1種、特に、SrとBaとを合せて用いることが好ましい。なお、これらSrとBaとの比率は、Sr:Ba=1.5~2.5:2.5~3.5が好ましい。M2は、Y、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuのうち少なくとも1種がより好ましい。M3は、W、NbおよびSbのうち少なくとも1種、特に、Wがより好ましい。また、本発明のペロプスカイト型複合酸化物の組成パラメータであるA、a、b、c、X、 α についても上記の範囲に特定することにより、さらに、圧電磁器の平均価数の調整およびキュリー温度並びに実効的な圧電歪定数を高め、かつ高温耐久性を向上できる。

【0039】

さらに本発明のペロプスカイト型複合酸化物において、PbとM1をAサイト、M2、M3、Zr、Tiの4元素をBサイトとしたときの、A/B比は、これも圧電磁器のキュリー温度および実効的な圧電歪定数を高め、 10^9 サイクルまでの高温耐久試験における出力の低下率が10%以下であるという点および低温焼成という点で0.98~1.02、特に、0.99~1.01の範囲であることが望ましい。

【0040】

即ち、本発明のペロプスカイト型複合酸化物においては、前述のように、A/B比を0.98~1.02の範囲に、また、M2、M3、Zr、Tiの4元素の平均価数を4.002~4.009の範囲とすることにより、圧電磁器中の酸素量を過剰にでき、またこの磁器のキュリー温度並びに圧電歪み定数を高めることができるのである。さらに本発明の圧電磁器は、上記の圧電特性を高めるとともに、磁器の機械的強度を向上させるという点で、平均結晶粒径が1~6 μ m、特に、1.5~2.5 μ mであることが望ましい。

【0041】

次に、本発明の圧電磁器の製法について説明する。本発明の圧電磁器の製法は、(1)素原料として、Pb、ZrおよびTiを含むそれぞれの金属酸化物を、メディアを用いて混合し微粉化する工程と、

(2)該混合物を900℃以下で仮焼する工程と、

(3)該仮焼物に対し、少なくとも有機バインダを加えて成形体を形成後焼成する工程と

、を具備することを特徴とする。

【0042】

即ち、本発明では、仮焼前の平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越える素原料を素原料混合段階で微粉化すること、微粉化され混合された素原料の混合物を 900°C 以下、特に、 800°C 以下、さらには、 760°C 以下の低い温度で仮焼し、この後軽めの解砕を施すことが重要であり、一般に行われている仮焼後の強力な粉砕を行わないことを特徴とする。つまり、このような工程を経ることにより、焼成前の粉末に過度の熱処理や粉砕による衝撃が加わらないことで、高い反応性を保有することができ、これにより 1000°C 以下という低温焼成が可能となる。

【0043】

そして、本製法の微粉化は、例えば、振動ミル、アトライタ、ボールミルなどの工法が採用されるが、用いるメディアとしては球状のボールが好ましく、特に、その直径は、素原料を微粉化するという点で、 5mm 以下が好ましい。なお、ボールの材質としては、素原料への不純物の混入を抑制するという点、もし、混入しても圧電特性の低下を抑えることができるという理由からジルコニアが好ましい。

【0044】

そして、微粉化後の仮焼物の平均粒径 D_{50} は $0.8\mu\text{m}$ 以下、そして、 D_{90} が $0.9\mu\text{m}$ 以下とより均一な粒度分布とすること、比表面積は $7\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以上となるように粉砕することが望ましい。

【0045】

また、本発明の製法では、圧電磁器の主構成元素である Pb 成分は、難水溶性であり水などの溶媒を用いて混合や粉砕を行っても、溶解による組成変動が少ないという点、および粉砕が容易という点で Pb_3O_4 が好ましい。

【0046】

本発明の製法は、具体的には、下記の工程で行われる。まず、素原料粉末として高純度の Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 WO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 および Yb_2O_3 などの各原料粉末を所定量秤量し、ボールミル等で湿式混合し、素原料を上記所定の平均粒径になるように微粉化する。次に、この混合物を脱水、乾燥した後、上記した温度にて仮焼を行い、次いで、この仮焼物を軽く凝集物が解れる程度の解砕を行う。

【0047】

こうして得られた仮焼粉末に対して、有機バインダおよび有機溶剤を混合して成形用粉末を調製し、この後上記温度での焼成を行うことにより本発明の圧電磁器が得られる。

【0048】

次に、本発明の積層型圧電素子について説明する。図1は本発明の積層型圧電素子の一実施例を示す概略断面図である。本発明の積層型圧電素子は、図1に示すように、それぞれ複数の圧電体1と内部電極2とを交互に積層してなる圧電積層体3の側面に外部電極4を接続し、さらに、各外部電極4にリード線6を接続して構成されている。

【0049】

圧電体1の厚みは、 $0.05\sim 0.25\text{mm}$ 、内部電極2の厚みは $0.003\sim 0.01\text{mm}$ が好ましく、また、本発明の圧電体1の平均結晶粒径は、 $1\sim 6\mu\text{m}$ 、特に、圧電特性を高めるという理由から、 $1.5\mu\text{m}$ 以上、特に、 $2\mu\text{m}$ 以上、機械的強度を高めるという理由から、 $4\mu\text{m}$ 以下、特に、 $3\mu\text{m}$ 以上が好ましい。さらに、圧電体1、内部電極2の積層数は、所望の特性を得るためにそれぞれ $100\sim 400$ 層が好ましい。

【0050】

そして、本発明の積層型圧電素子における内部電極2は、全金属に対する Ag の含有量が90質量%以上であることを特徴とするものであり、特に、95質量%であることがより望ましい。また、この内部電極には Pt を0.1質量%以上含有することが望ましく、更には、 Ag とともに Pd 含有することが好ましい。なお、本発明においては、前記 Ag や Pd 等の貴金属のみならず、 Cu や Ni 等の卑金属も用いることができる。

【0051】

次に、本発明の積層型圧電素子の製法について説明する。以上のように構成された同時焼成型の積層型圧電素子は、以下のプロセスにより製造される。積層型圧電素子の製法において用いる仮焼粉末は、前記圧電磁器を得るのに用いた仮焼粉末と同じである。

【0052】

得られた仮焼粉末に対して有機バインダー、有機溶剤および可塑剤とを混合したスラリーを調製し、シート成形法によりグリーンシートを作製する。

【0053】

このグリーンシートの片面に Ag/Pd の比率が所定比率である導体ペーストをスクリーン印刷法により印刷し導体パターンを形成する。この導体パターンを乾燥させた後、導体パターンが形成された複数のグリーンシートを所定の枚数だけ積層し、この積層体の積層方向の両端部に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを積層する。

【0054】

次に、この積層体を 50～200℃ で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化する。一体化された積層体は所定の大きさに切断された後、300～600℃ で 5～40 時間、脱バインダが行われ、950～1000℃ で 2～5 時間で本焼成が行われ、圧電積層体 3 となる積層焼結体を得る。この圧電積層体 3 の側面には、内部電極 2 の端部が露出している。

【0055】

その後、該圧電積層体 3 の 2 つの側面において、内部電極 2 の端部を含む圧電磁器の端部に該 2 側面において互い違いに接続されるように外部電極 4 を形成する。また、本製法では、この圧電積層体 3 の内部電極 2 を 1 層おきに深さ 50～150 μm、積層方向の幅 5.0～100 μm の溝を形成し、該溝にシリコンゴム等の絶縁体 7 を充填して絶縁してもよい。この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線 6 を接続し、アクチュエータの外周面にデイスティング等の方法により、シリコンゴムを被覆した後、3 kV/mm の分極電界を印加して分極処理することで、最終的に圧電アクチュエータとなる積層型圧電素子を得る。

【0056】

なお、本発明の積層型圧電アクチュエータは、四角柱、六角柱、円柱等、どのような柱体であっても構わないが、切断の容易性から四角柱状が望ましい。

【0057】

本発明の積層型圧電素子を構成する圧電磁器は、上記したように、ペロブスカイト型結晶を主結晶相とするもので、異相は殆ど存在しないことが望ましい。また、Ag、Al、Fe、S、Cl、Eu、K、P、Cu、Mg、Si 等が不可避不純物として混入する場合もあるが、特性上問題ない。

【0058】

次に、上記の積層型圧電素子により構成される噴射装置について説明する。図 2 は、本発明の噴射装置を示すもので、図において符号 31 は収納容器を示している。この収納容器 31 の一端には噴射孔 33 が設けられ、また収納容器 31 内には、噴射孔 33 を開閉することができるニードルバルブ 35 が収容されている。

【0059】

噴射孔 33 には燃料通路 37 が連通可能に設けられ、この燃料通路 37 は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路 37 に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を開放すると、燃料通路 37 に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

【0060】

また、ニードルバルブ 35 の上端部は直径が大きくなっており、収納容器 31 に形成されたシリンダ 39 と摺動可能なピストン 41 を有している。そして、収納容器 31 内には、噴射装置において圧電アクチュエータとなる積層型圧電素子 43 が収納されている。

【0061】

このような噴射装置では、圧電アクチュエータ 43 が電圧を印加されて伸長すると、ピ

ストン 41 が押圧され、ニードルバルブ 35 が噴射孔 33 を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ 43 が収縮し、皿バネ 45 がピストン 41 を押し返し、噴射孔 33 が燃料通路 37 と連通して燃料の噴射が行われるようになっていく。

【実施例】

【0062】

本実施例では、圧電磁器についても、本発明の製法を用いて作製した積層型圧電素子にて評価を行った。まず、原料粉末として高純度の Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 WO_3 、および Yb_2O_3 などの各原料粉末を所定量秤量し、直径 5 mm のジルコニア製ボールを有するボールミルで 20 時間湿式混合した。組成は、 $Pb_{A-a}M1_aM2_bM3_c(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-b-c}O_{3+a}$ とし、M1 に $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ を 3:2 の比率とし、 $a=0.05$ とした。M2、M3 は WO_3 および Yb_2O_3 を用いた。なお、本実施例では、A サイトの平均価数は 2 とし、A/B 比は 1 とした。次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、750℃で 3 時間仮焼した後に解砕し、上記本発明の仮焼物の平均粒径および比表面積の範囲に調整した。本発明の圧電磁器および積層型圧電素子を作製するのに用いる仮焼粉末を得た。まず、圧電磁器のみの密度を評価するために直径 10 mm 厚み 1 mm の成形体を作製し 1000℃で焼成した。

【0063】

次に、得られた仮焼原料と、有機高分子からなるバインダーと、可塑剤とを混合したスラリーを作製し、スリップキャストリング法により、厚み 150 μm のセラミックグリーンシートを作製した。このグリーンシートの片面に $Ag-Pd$ を主成分とし、 Ag/Pd 比が所定値を有する導体ペーストを、スクリーン印刷法により 5 μm の厚みに印刷し、導体パターンを乾燥させた後、導体パターンが形成された複数のグリーンシートを 200 枚積層し、この積層体の積層方向の両端部に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを 10 枚積層した。

【0064】

次に、この積層体を 100℃で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化し、12 mm×12 mm の大きさに切断した後、800℃で 10 時間の脱バインダを行い、950～1000℃で 2 時間本焼成を行ないアクチュエータ本体となる積層焼結体を得た。

【0065】

その後、この積層焼結体の 2 つの側面において、内部電極端部を含む圧電磁器の端部に該 2 側面において互い違いになるように、外部電極を形成した。この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線を接続し、積層型圧電素子の外周面にデイスピングにより、シリコンゴムを被覆した後、3 kV/mm の分極電圧を印加し、積層型圧電素子全体を分極処理して本発明の積層型圧電素子を得た。

【0066】

まず、得られた圧電磁器の密度を測定した。相対密度 95% より低いものを低密度として不良とした。磁器の粒径は、断面研磨した試料について電子顕微鏡を用いて求めた。積層型圧電素子については、実効的な圧電歪定数、キュリー温度、高温耐久性試験の評価を行った。実効的な圧電歪定数の評価は、防震台上に固定した積層型圧電素子試料に対し積層方向に 150 kgf の予荷重を加えた状態で、0～200 V の電圧を印加し、その時の積層型圧電素子試料の全長の変化量を測定し、この変化量を積層数および印加電圧で除することにより算出した。キュリー温度は、圧電磁器の静電容量の温度特性を測定して求めた。高温耐久性試験は、高温槽を用いて、150 kgf の荷重を印加した状態で、温度 150℃、周波数 50 Hz の条件にて 10^9 回までの繰り返し駆動を評価した。

【0067】

比較例として、A、B サイトの平均価数を本発明外の範囲としたものを上記本発明の試料と同じ方法により作製し評価した。

【表 1】

試料No.	Bサイト 平均価数	M2量 (モル)	M3量 (モル)	Ti/(Zr+Ti) 比	Ag/Pd	実効的 圧電歪定数 d_3 s	キュリー温度 ℃	高温耐久試験 **
		b	c	x		pm/V		10 ⁹ サイクル
*1	3.984	0.010	0.0020	0.475	95/5	890	335	○
2	4.002	0.010	0.0060	0.485	95/5	860	331	○
3	4.004	0.010	0.0070	0.485	95/5	865	330	◎
4	4.005	0.010	0.0075	0.480	95/5	930	328	◎
5	4.006	0.010	0.0080	0.485	95/5	868	328	◎
6	4.008	0.010	0.0090	0.490	95/5	870	325	○
*7	4.014	0.010	0.0120	0.495	95/5	630	320	○
8	4.002	0.010	0.0060	0.485	90/10	889	331	○
9	4.004	0.010	0.0070	0.485	90/10	894	331	◎
10	4.005	0.010	0.0075	0.480	90/10	961	329	◎
11	4.006	0.010	0.0080	0.485	90/10	897	328	◎
12	4.008	0.010	0.0090	0.490	90/10	899	328	○
13	4.002	0.010	0.0060	0.485	85/15	908	331	○
14	4.004	0.010	0.0070	0.485	85/15	913	330	◎
15	4.005	0.010	0.0075	0.480	85/15	982	328	◎
16	4.006	0.010	0.0080	0.485	85/15	916	329	◎
17	4.008	0.010	0.0090	0.490	85/15	918	326	○

* 印は本発明の範囲外の試料を示す。

** ◎は10⁹サイクル後の変位量の低下率が10%以下

【0068】

表1の結果から、本発明の積層型圧電素子である試料No. 2～6、8～17では、磁器の相対密度がいずれも95%以上、平均結晶粒径が組成によって異なるものであったが、いずれも1～6 μ mであった。また、これらの試料では、キュリー温度が325℃以上、実効的な圧電歪定数が860 pm/V以上、高温耐久性試験では10⁹サイクルの作動試験において不良が無かった。

【0069】

特に、圧電体の平均結晶粒径を2 μ mとした試料No. 3～5、9～11、14～16では、キュリー温度が328℃以上、実効的な圧電歪定数が865 pm/V以上、高温耐久性試験では10⁹サイクルにおいても変位量の低下率が10%以下であった。

【0070】

一方、本発明外の試料No. 1、7では、実効的な圧電歪定数が低く、高温耐久試験において変位量の低下率が10%より大きかった。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明の積層型圧電圧電素子を示す概略断面図である。

【図2】本発明の噴射装置の説明図である。

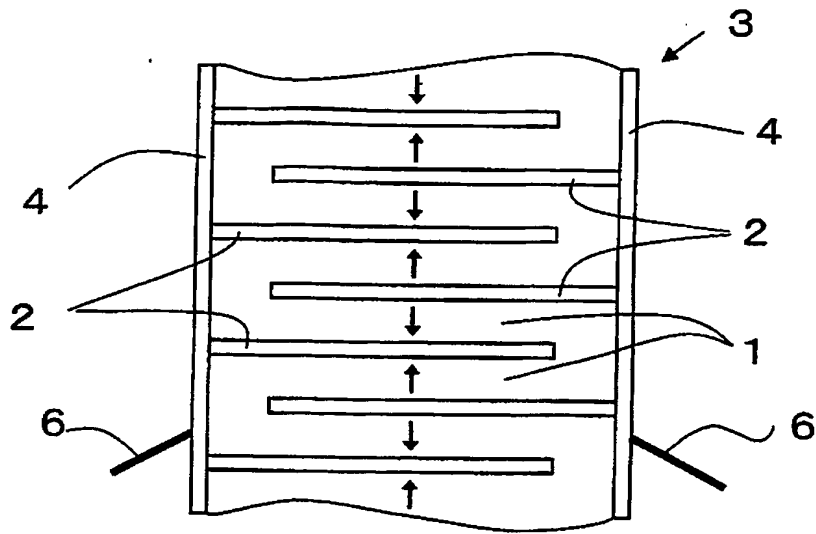
【符号の説明】

【0072】

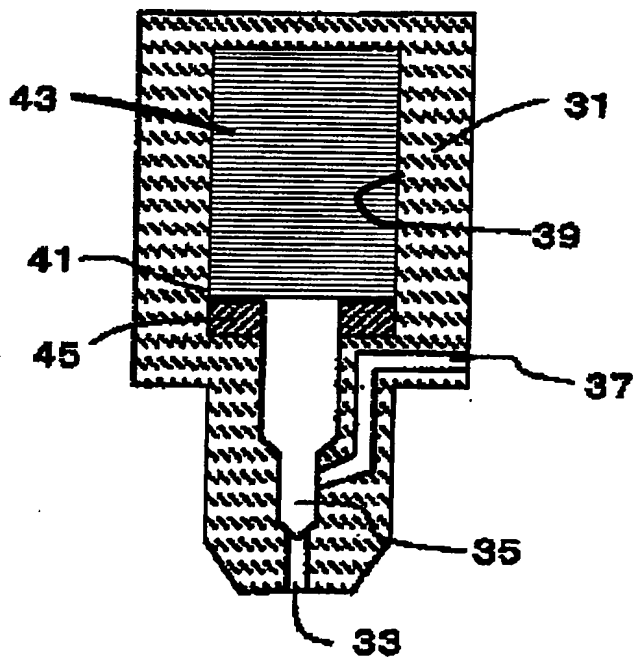
- 1・・・圧電体
- 2・・・内部電極
- 31・・・収納容器
- 33・・・噴射孔
- 35・・・バルブ
- 43・・・圧電アクチュエータ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】低温焼成が可能で、キュリー温度および実効的な圧電歪定数が高く、高温耐久信頼性に優れた圧電磁器およびその製法、積層型圧電素子および噴射装置を提供する。

【解決手段】 AサイトにPbを、BサイトにZrおよびTiを少なくとも含むペロブスカイト型複合酸化物からなる圧電磁器であって、前記Bサイトの平均価数が4.002～4.009であることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 4 2 6 8 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 6 3 3]

1. 変更年月日	1 9 9 8 年 8 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
氏 名	京セラ株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017660

International filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-426895
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse